

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-43679
(P2003-43679A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-232347(P2001-232347)

(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 甲斐 敏之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 斎藤 明夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ラフネス、エッチング耐性、感度、解像度に優れ、微細パターンを高精度に、かつ安定して形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

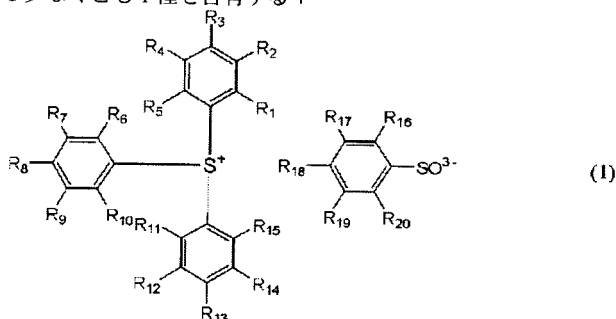
【解決手段】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート等の感放射線性酸発生剤、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン等、およびこれらのヒドロキシル基の水素原子を1価の酸解離性基で置換した化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる単位をあわせ有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、およびo-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン等の重合性不飽和結合が開裂してなる単位を有する溶解促進剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する*

* 感放射線性酸発生剤、

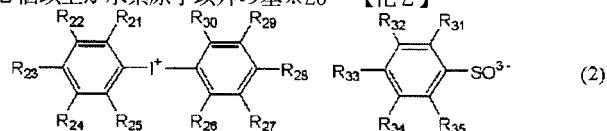
【化1】



〔一般式(1)において、R1～R15は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示し、かつR1～R5のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、R6～R10のうちの2個以上が水素原子以外の基※20

※である条件およびR11～R15のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。また、R16～R20は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR16～R20のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。〕

【化2】



〔一般式(2)において、R21～R30は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。また、R31～R35は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR31～R35★

★5のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。〕、(B) 下記一般式(3)で表される繰り返し単位と、酸解離性基を含有する繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、

【化3】



〔一般式(3)においてR36は1価の有機基を示し、nは1～3の整数であり、mは0～3の整数である。〕、ならびに、(C) 上記一般式(3)で表される繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が(B) アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂より大きく、重量平均分子量が1200～6000の溶解促進剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(A) 感放射線性酸発生剤が、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェ

ニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種である請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の重量平均分子量が5000~50000である請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキスチレンとスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体である請求項2又は3に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】 さらに酸拡散抑制剤を含有する請求項2乃至4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種であり、上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキスチレンとスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体であって、該(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の重量平均分子量が5000~50000であり、さらに酸拡散抑制剤を含有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネートまたは2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンとスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体である請求項6に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】 上記(C)溶解促進剤が、上記一般式(3)で表される繰り返し単位を除くスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる繰り返し単位を有する請求項1乃至7のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工に好適な感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、特に電子線照射による微細パターン形成に好適なポジ型感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の構造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行うことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来のKrF、ArFエキシマレーザを用いる方法では、100nm以下の微細パターンを高精度に形成することが困難であるため、電子線を使用する方法が提案されている。

【0003】このような超微細加工に使用されるポジ型電子線レジスト材料として、以下の各種の材料が提案されている。

(1) PMMA (ポリメチルメタクリレート) 等のメタクリル系主鎖切断型ポジレジスト

このポジレジストは解像度には優れるが、エッチング耐性および感度に問題があり実用化は困難である。この種のポジレジストとして、解像度と感度のバランスに優れるポリ-tertブチルα-クロロメチルスチレン(特開2000-147777号公報)、樹脂末端に電子線により切断され易い原子(N、O、S)を導入した材料(特開平11-29612号公報)が開示されており、感度の改良は認められるが、感度、エッチング耐性ともに実用レベルには至っていない。

【0004】(2) 酸解離性官能基で部分的に保護されたポリヒドロキスチレン系樹脂(KrFエキシマ用樹脂)、およびノボラック樹脂(i線用樹脂)と酸発生剤とを含有する化学増幅型ポジレジスト

これらは感度、解像度、エッチング耐性のバランスに優れ、部分アセタール保護ポリヒドロキスチレン樹脂と酸発生剤との組み合わせ(特開平6-194842号公報)、酸解離性部分保護ポリヒドロキスチレン樹脂、フッ素含有芳香族スルホン酸発生オニウム塩、およびフッ素系またはシリコン系界面活性剤の組み合わせ(特開2000-187330号公報)等が知られているが、微細なパターン形成時の膜面荒れ(以下、「ラフネス」という。)、感度および解像度において実用レベルには至っていない。

【0005】(3) 酸解離性官能基で部分的に、または全てが保護されたカリックスアレーン、フラーレン等の薄膜形成能を有する有機低分子材料

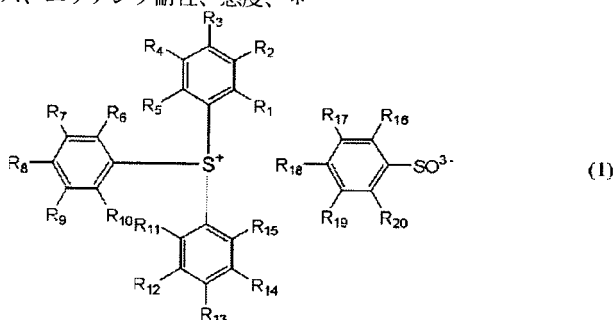
特開平11-322656号公報、特開平11-72916号公報および特開平9-236919号公報には、カリックスアレーンを用いたレジストが開示されている。

このレジストはエッチング耐性に優れるが、その構

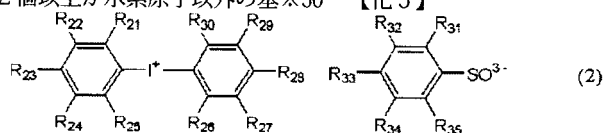
造に基づく非常に強い分子間の相互作用のため、現像液に対する溶解性に劣り、満足なパターンが得られていない。また、特開平7-134413号公報、特開平9-211862号公報、特開平10-282649号公報、特開平11-143074号公報および特開平11-258796号公報には、フラーレンを用いたレジストが開示されている。このレジストはエッチング耐性は良いが、塗布性および感度が実用レベルには至っていない。

【0006】

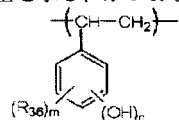
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は微細加工に好適な感放射線性組成物を提供することにある。本発明の他の課題は、ラフネス、エッチング耐性、感度、*



【一般式(1)において、R1～R15は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示し、かつR1～R5のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、R6～R10のうちの2個以上が水素原子以外の基※30



【一般式(2)において、R21～R30は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。また、R31～R35は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR31～R3★



【一般式(3)においてR36は1価の有機酸を示し、nは1～3の整数であり、mは0～3の整数である」、
ならびに、(C)上記一般式(3)で表される繰り返し

* 解像度に優れ、微細パターンを高精度に、かつ安定して形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、電子線に対する感応性に優れ、電子線用として好適であり、化学増幅型ポジレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、上記課題は、(A)下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する感放射線性酸発生剤、

【化4】

※である条件およびR11～R15のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。また、R16～R20は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR16～R20のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。】

【化5】

★5のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。】、(B)下記一般式(3)で表される繰り返し単位と、酸解離性基を含有する繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、

【化6】

単位を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂より大きく、重量平均分子量が1200～6000の溶解促進剤、を

有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物により達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔1〕感放射線性酸発生剤（A）

本発明における（A）成分は、下記一般式（1）および（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（A）」という。）である。一般式（1）において、R1～R15は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基またはt-ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。

【0009】R1～R15の炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0010】R1～R15の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-メチル-1-ブトキシ基、2-メチル-2-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0011】また、一般式（1）で表わされる化合物では、R1～R5のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、R6～R10のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件およびR11～R15のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たすことが必要である。それぞれの条件における水素原子以外の基としては、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、メトキシ基、t-ブトキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基等が好ましく、メチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブトキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基等が特に好ましい。

【0012】さらに、この一般式（1）で表わされる化合物において、R16～R20は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、か

つR16～R20のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

【0013】一般式（1）で表わされる化合物からなる酸発生剤（A）の具体例としては、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチル

[illegible]

フェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリス
(トリフルオロメチル) ベンゼンスルホネート、4-
t-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルス
ルホニウム 2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス (トリフル
オロメチル) ベンゼンスルホネート、4-t-ブトキシ
カルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジ
フェニルスルホニウム 4-フルオロベンゼンスル
ホネート、4-t-ブトキシカルボニルメトキシ-2,
6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム 2,
4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-t-ブト
キシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェ
ニルジフェニルスルホニウム 2, 3, 4, 5, 6-ペン
タフルオロベンゼンスルホネート、4-t-ブトキ
シカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェ
ニルジフェニルスルホニウム 2, 3, 4, 5, 6-ペン
タフルオロベンゼンスルホネート、4-t-ブトキ
シカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェ
ニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリス (トリ
フルオロメチル) ベンゼンスルホネート、4-t-
ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチル
フェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリ
ス (トリフルオロメチル) ベンゼンスルホネ
ート、4-t-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-
ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム 2,
4-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンスル
ホネート、4-t-ブトキシカルボニルメトキシ-2,
6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム
2, 4-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンスル
ホネート、4-t-ブトキシカルボニルメトキシ-2,
6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム
2, 4, 6-トリス (トリフルオロメチル) ベン
ゼンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニル
メトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェ
ニルスルホニウム 2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス
(トリフルオロメチル) ベンゼンスルホネ
ート等が挙げられる。

【0014】これらの酸発生剤（A）のうちでは、2，4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，3，4，5，6-ペンタキス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2，4，6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2，4，6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2，4，6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，3，4，5，6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2，4，6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2，4，6-トリイソプロピルフェニルジフェニルスルホニウム2，4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2，6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，3，4，5，6-ペンタフルオロベンゼンスルホネートが好ましい。

【0015】より好ましい酸発生剤(A)としては、
2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートが挙げ

げられる。

【0016】一般式(2)で表わされる化合物において、R²¹～R³⁰は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシ基またはt-ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。

【0017】炭素数1~10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0018】R21～R30の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-メチル-1-ブトキシ基、2-メチル-2-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0019】また、一般式(2)で表わされる化合物において、R31～R35は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR31～R35のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

【0020】一般式(2)で表わされる化合物からなる酸発生源(A)の具体例としては、ジフェニルヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネ

ート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネ
 ート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム4
 -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒド
 ロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 4-ビス(ト
 リフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒドロ
 キシフェニルフェニルヨードニウム2, 4, 6-トリス
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒ
 ドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 4, 6-トリ
 ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒ
 ドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 3, 4,
 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンス
 ルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨード
 ニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-
 プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオ
 ロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェ
 ニル)ヨードニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホ
 ネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウ
 ム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホ
 ネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウ
 ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス
 (4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4-ビス
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス
 (4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4, 6-
 ートリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチ
 ル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェ
 ニル)ヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,
 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-
 ブチルフェニル)ヨードニウム2, 6-ジフルオロベン
 ゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨ
 ードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼ
 ンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨ
 ードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,
 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,
 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホ
 ネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチ
 ル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフ
 ェニル)ヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム
 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-
 ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 6-ジフルオ
 ロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェ
 ニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオ
 ロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェ
 ニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼン
 スルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨ
 ード

ニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0021】これらの酸発生剤(A)のうちでは、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が好ましい。

【0022】より好ましい酸発生剤(A)としては、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートを挙げることができる。

【0023】また、特に好ましい酸発生剤(A)は、一般式(1)で表わされる化合物のうちの前記の2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種である。これらの酸発生剤(A)は1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が併含されていてもよ

い。また、一般式(1)の酸発生剤(A)と、一般式(2)の酸発生剤(A)とが併含されていてもよい。

【0024】酸発生剤(A)の含有量は、(B)成分であるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂100質量部に対して、通常、0.1~50質量部とすることができ、特に0.5~40質量部、さらに2.0~30質量部とすることが好ましい。酸発生剤(A)の含有量が0.1質量部未満であると、レジストとしての感度、解像度およびラフネスが低下し、一方、50質量部を超えると、レジストとしての塗布性あるいは耐熱性が低下する傾向にある。

【0025】[2]酸発生剤(A)以外の酸発生剤本発明においては、酸発生剤(A)と、この酸発生剤(A)以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)とを併用することができる。他の酸発生剤としては、例えば、酸発生剤(A)以外の①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物、⑥オキシムスルホネート化合物等が挙げられる。以下、これらの他の酸発生剤について説明する。

【0026】①酸発生剤(A)以外のオニウム塩化合物酸発生剤(A)以外のオニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等が挙げられる。酸発生剤(A)以外のオニウム塩化合物の具体例としては、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム α -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム p -トルエンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム α -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムビレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n -オクタンスルホネート、 p -メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、 p -メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、 p -メチ

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-43679
(P2003-43679A)

(43)公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2001-232347(P2001-232347)

(22)出願日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 甲斐 敏之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 斎藤 明夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ラフネス、エッチング耐性、感度、解像度に優れ、微細パターンを高精度に、かつ安定して形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート等の感放射線性酸発生剤、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン等、およびこれらのヒドロキシル基の水素原子を1価の酸解離性基で置換した化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる単位をあわせ有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、およびo-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン等の重合性不飽和結合が開裂してなる単位を有する溶解促進剤を含有する。

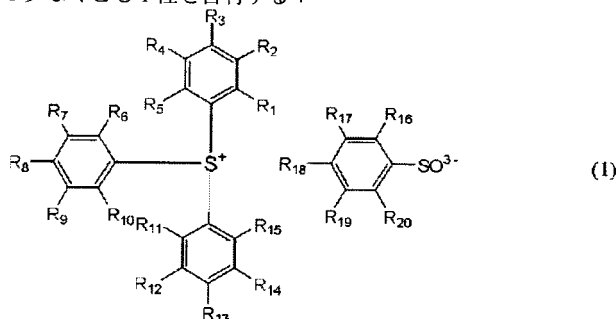
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含む*

* 感放射線性酸発生剤、

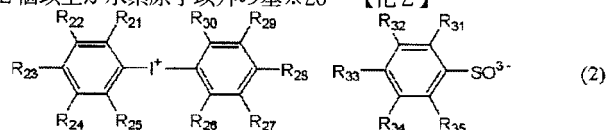
【化1】



〔一般式（１）において、R１～R１５は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基またはｔ－ブトキシカルボニルメトキシ基を示し、かつR１～R５のうちの２個以上が水素原子以外の基である条件、R６～R１０のうちの２個以上が水素原子以外の基※20

※である条件およびR 11～R 15のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。また、R 16～R 20は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR 16～R 20のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。]

【化2】



【一般式（２）において、R 2 1～R 3 0は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基またはｔーブトキシカルボニルメトキシ基を示す。また、R 3 1～R 3 5は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR 3 1～R 3 5

★ 5のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。]、(B)下記一般式(3)で表される繰り返し単位と、酸解離性基を含有する繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂

【化3】



〔一般式（３）において R_3 は１価の有機基を示し、 n は１～３の整数であり、 m は０～３の整数である。〕、ならびに、（Ｃ）上記一般式（３）で表される繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が（Ｂ）アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂より大きく、重量平均分子量が１２００～６０００の溶解促進剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2，4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2，4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，4，6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2，4，6-トリメチルフェ

ニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼン
スルホネート, 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェ
ニルスルホニウム 2, 4, 6-トリフルオロベンゼ
スルホネート, 2, 4-ジメチルフェニルジフェニ
ルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼ
スルホネート, 2, 4-ジメチルフェニルジフェ
ニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベン
ゼンスルホネート, 2, 4, 6-トリメチルフェ
ニルジフェニルスルホニウム 4-トリフル
オロメチルベンゼンスルホネート及び 2,
4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスル
ホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼ
ンスルホネートのうちの少なくとも 1 種
である請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成
物。

【請求項3】 上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の重量平均分子量が5000~50000である請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキスチレンとスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合体である請求項2又は3に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】 さらに酸拡散抑制剤を含有する請求項2乃至4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種であり、上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキスチレンとスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合体であって、該(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の重量平均分子量が5000~50000であり、さらに酸拡散抑制剤を含有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネートまたは2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンとスチレンと4-tert-ブトキシスチレンとの共重合体である請求項6記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】 上記(C)溶解促進剤が、上記一般式(3)で表される繰り返し単位を除くスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる繰り返し単位を有する請求項1乃至7のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工に好適な感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、特に電子線照射による微細パターン形成に好適なポジ型感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の構造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行うことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来のKrF、ArFエキシマレーザーを用いる方法では、100nm以下の微細パターンを高精度に形成することが困難であるため、電子線を使用する方法が提案されている。

【0003】このような超微細加工に使用されるポジ型電子線レジスト材料として、以下の各種の材料が提案されている。

(1) PMMA (ポリメチルメタクリレート) 等のメタクリル系主鎖切断型ポジレジスト

このポジレジストは解像度には優れるが、エッチング耐性および感度の問題があり実用化は困難である。この種のポジレジストとして、解像度と感度のバランスに優れるポリ-tert-ブチル- α -クロロメチルスチレン(特開2000-147777号公報)、樹脂末端に電子線により切断され易い原子(N、O、S)を導入した材料(特開平11-29612公報)が開示されており、感度の改良は認められるが、感度、エッチング耐性ともに実用レベルには至っていない。

【0004】(2) 酸解離性官能基で部分的に保護されたポリヒドロキスチレン系樹脂(KrFエキシマ用樹脂)、およびノボラック樹脂(i線用樹脂)と酸発生剤とを含有する化学増幅型ポジレジスト

これらは感度、解像度、エッチング耐性のバランスに優れ、部分アセタール保護ポリヒドロキスチレン樹脂と酸発生剤との組み合わせ(特開平6-194842号公報)、酸解離性部分保護ポリヒドロキスチレン樹脂、フッ素含有芳香族スルホン酸発生オニウム塩、およびフッ素系またはシリコン系界面活性剤の組み合わせ(特開2000-187330号公報)等が知られているが、微細なパターン形成時の膜面荒れ(以下、「ラフネス」という。)、感度および解像度において実用レベルには至っていない。

【0005】(3) 酸解離性官能基で部分的に、または全てが保護されたカリックスアレーン、フラレン等の薄膜形成能を有する有機低分子材料

特開平11-322656号公報、特開平11-72916号公報および特開平9-236919号公報には、カリックスアレーンを用いたレジストが開示されている。このレジストはエッチング耐性に優れるが、その構

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-43679
(P2003-43679A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2001-232347 (P2001-232347)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成13年7月31日 (2001.7.31)	(72) 発明者	甲斐 敏之 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	斎藤 明夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100094190 弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ラフネス、エッチング耐性、感度、解像度に優れ、微細パターンを高精度に、かつ安定して形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート等の感放射線性酸発生剤、o-ヒドロキシシスチレン、m-ヒドロキシシスチレン等、およびこれらのヒドロキシル基の水素原子を1価の酸解離性基で置換した化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる単位をあわせ有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、およびo-ヒドロキシシスチレン、m-ヒドロキシシスチレン等の重合性不飽和結合が開裂してなる単位を有する溶解促進剤を含有する。

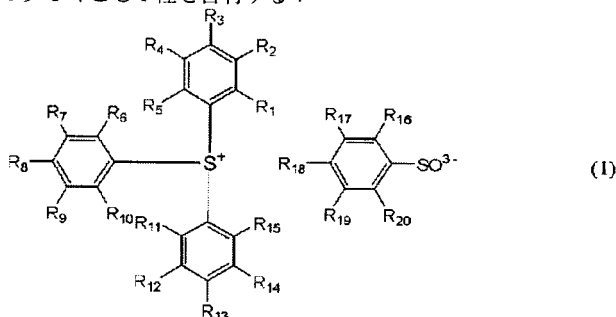
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する*

*感放射線性酸発生剤、

【化1】

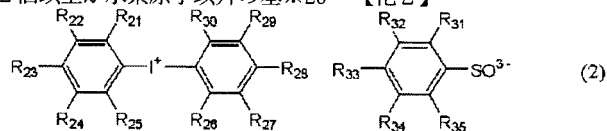


(1)

〔一般式(1)において、R1～R15は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示し、かつR1～R5のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、R6～R10のうちの2個以上が水素原子以外の基※20

※である条件およびR11～R15のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。また、R16～R20は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR16～R20のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。〕

【化2】

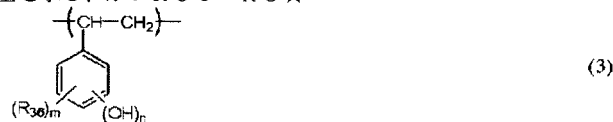


(2)

〔一般式(2)において、R21～R30は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。また、R31～R35は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR31～R35

★5のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。〕、(B) 下記一般式(3)で表される繰り返し単位と、酸解離性基を含有する繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、

【化3】



(3)

〔一般式(3)においてR36は1価の有機基を示し、nは1～3の整数であり、mは0～3の整数である。〕、ならびに、(C) 上記一般式(3)で表される繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が (B) アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂より大きく、重量平均分子量が1200～6000の溶解促進剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(A) 感放射線性酸発生剤が、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェ

ニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種である請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の重量平均分子量が5000~50000である請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキスチレンとスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体である請求項2又は3に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】 さらに酸拡散抑制剤を含有する請求項2乃至4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種であり、上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキスチレンとスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体であって、該(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の重量平均分子量が5000~50000であり、さらに酸拡散抑制剤を含有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】 上記(A)感放射線性酸発生剤が、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネートまたは2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、上記(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が、ヒドロキスチレンとスチレンと4-tertブトキシスチレンとの共重合体である請求項6記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】 上記(C)溶解促進剤が、上記一般式(3)で表される繰り返し単位を除くスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる繰り返し単位を有する請求項1乃至7のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工に好適な感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、特に電子線照射による微細パターン形成に好適なポジ型感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の構造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルール微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行うことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来のKrF、ArFエキシマレーザを用いる方法では、100nm以下の微細パターンを高精度に形成することが困難であるため、電子線を使用する方法が提案されている。

【0003】このような超微細加工に使用されるポジ型電子線レジスト材料として、以下の各種の材料が提案されている。

(1) PMMA (ポリメチルメタクリレート) 等のメタクリル系主鎖切断型ポジレジスト

このポジレジストは解像度には優れるが、エッチング耐性および感度に問題があり実用化は困難である。この種のポジレジストとして、解像度と感度のバランスに優れるポリtertブチルα-クロロメチルスチレン(特開2000-147777号公報)、樹脂末端に電子線により切断され易い原子(N、O、S)を導入した材料(特開平11-29612号公報)が開示されており、感度の改良は認められるが、感度、エッチング耐性ともに実用レベルには至っていない。

【0004】(2) 酸解離性官能基で部分的に保護されたポリヒドロキスチレン系樹脂(KrFエキシマ用樹脂)、およびノボラック樹脂(i線用樹脂)と酸発生剤とを含有する化学増幅型ポジレジスト

これらは感度、解像度、エッチング耐性のバランスに優れ、部分アセタール保護ポリヒドロキスチレン樹脂と酸発生剤との組み合わせ(特開平6-194842号公報)、酸解離性部分保護ポリヒドロキスチレン樹脂、フッ素含有芳香族スルホン酸発生オニウム塩、およびフッ素系またはシリコン系界面活性剤の組み合わせ(特開2000-187330号公報)等が知られているが、微細なパターン形成時の膜面荒れ(以下、「ラフネス」という。)、感度および解像度において実用レベルには至っていない。

【0005】(3) 酸解離性官能基で部分的に、または全てが保護されたカリックスアレーン、フラレーン等の薄膜形成能を有する有機低分子材料

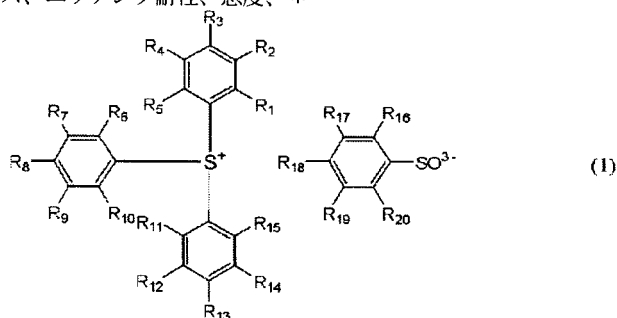
特開平11-322656号公報、特開平11-72916号公報および特開平9-236919号公報には、カリックスアレーンを用いたレジストが開示されている。

このレジストはエッチング耐性に優れるが、その構

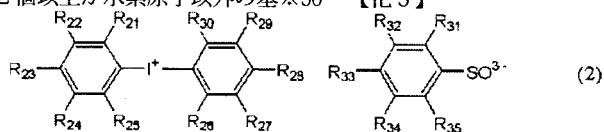
造に基づく非常に強い分子間の相互作用のため、現像液に対する溶解性に劣り、満足なパターンが得られていない。また、特開平7-134413号公報、特開平9-211862号公報、特開平10-282649号公報、特開平11-143074号公報および特開平11-258796号公報には、フラーレンを用いたレジストが開示されている。このレジストはエッチング耐性は良いが、塗布性および感度が実用レベルには至っていない。

【0006】

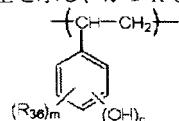
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は微細加工に好適な感放射線性組成物を提供することにある。本発明の他の課題は、ラフネス、エッチング耐性、感度、*



【一般式(1)において、R1～R15は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示し、かつR1～R5のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、R6～R10のうちの2個以上が水素原子以外の基※30



【一般式(2)において、R21～R30は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または α -ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。また、R31～R35は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR31～R35★



【一般式(3)においてR36は1価の有機酸を示し、nは1～3の整数であり、mは0～3の整数である」、
ならびに、(C)上記一般式(3)で表される繰り返し

*解像度に優れ、微細パターンを高精度に、かつ安定して形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、電子線に対する感応性に優れ、電子線用として好適であり、化学増幅型ポジレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、上記課題は、(A)下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する感放射線性酸発生剤、

【化4】

※である条件およびR11～R15のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。また、R16～R20は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR16～R20のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。】

【化5】

★5のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。】、(B)下記一般式(3)で表される繰り返し単位と、酸解離性基を含有する繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、

【化6】

単位を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が(B)アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂より大きく、重量平均分子量が1200～6000の溶解促進剤、を

エニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペン
 タキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネー
 ト、2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスル
 ホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-
 ートリエチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-
 ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエ
 チルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオ
 ロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペン
 タフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエ
 チルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロ
 メチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフ
 ルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ
 エチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリ
 ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、
 2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウ
 ム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)
 ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*i*-プロ
 ピルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベ
 ンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*i*-プロピル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベ
 ンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*i*-プロピル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベ
 ンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*i*-プロピル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-
 ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ
 -*i*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム4-
 トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-
 ートリ-*i*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム
 2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ
 ート、2, 4, 6-トリ-*i*-プロピルフェニルジフェ
 ニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメ
 チル)ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*i*-
 プロピルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4,
 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼン
 スルホネート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼン
 スルホネート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベン
 ゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-
 ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-*t*-ブ
 トキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホ
 ニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
 ート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニル
 スルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベン
 ゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチル

フェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-*t*-
 ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスル
 ホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオ
 ロメチル)ベンゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシ
 カルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジ
 フェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホ
 ネート、4-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-
 ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-
 ジフルオロベンゼンスルホネート、4-*t*-ブト
 キシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペン
 タフルオロベンゼンスルホネート、4-*t*-ブト
 キシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチ
 ルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシカル
 ボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジ
 フェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロ
 メチル)ベンゼンスルホネート、4-*t*-ブト
 キシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリ
 フルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-*t*-
 ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-
 ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-*t*-
 ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチル
 フェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-
 ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼン
 スルホネート等が挙げられる。

【0014】これらの酸発生剤(A)のうちでは、2,
 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3,
 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベン
 ゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェ
 ニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオ
 ロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチ
 ルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4,
 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホ
 ニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベン
 ゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチル
 フェニルジフェニルスルホニウム4-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホネート、2,
 4, 6-トリ-*i*-プロピルフェニルジフェ
 ニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベン
 ゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-
 ジメチルフェニルジフェニルスルホニウ
 ム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベン
 ゼンスルホネートが好ましい。

【0015】より好ましい酸発生剤(A)としては、
 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスル
 ホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホ
 ネート、2, 4, 6-トリメチルフェニル
 ジフェニルスルホニウム4-トリフルオ
 ロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-
 トリメチルフェニルジフェニルスルホ
 ニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオ
 ロベンゼンスルホネートが挙げ

げられる。

【0016】一般式(2)で表わされる化合物において、R²¹～R³⁰は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基またはt-ブトキシカルボニルメトキシ基を示す。

【0017】炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0018】R21～R30の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-20
e c-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-メチル-1-ブトキシ基、2-メチル-2-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0019】また、一般式(2)で表わされる化合物において、R³₁～R³₅は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつR³₁～R³₅のうちの少なくとも1個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

【0020】一般式(2)で表わされる化合物からなる酸発生源(A)の具体例としては、ジフェニルヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、

ート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネ
 ート、4-ヒドロキシフェニルフェニルヨードニウム4
 ートリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒド
 ロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 4-ビス(ト
 リフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒドロ
 キシフェニルフェニルヨードニウム2, 4, 6-トリス
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-ヒ
 ドロキシフェニルフェニルヨードニウム2, 3, 4,
 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンス
 ルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨード
 ニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-
 プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオ
 ロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェ
 ニル)ヨードニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホ
 ネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウ
 ム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホ
 ネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウ
 ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス
 (4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4-ビス
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス
 (4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4, 6
 -トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチ
 ル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェ
 ニル)ヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,
 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-
 ブチルフェニル)ヨードニウム2, 6-ジフルオロベン
 ゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨ
 ードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼ
 ンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨ
 ードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,
 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,
 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホ
 ネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチ
 ル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフ
 ェニル)ヨードニウム4-フルオロベンゼンスルホネ
 ート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム
 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-
 ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 6-ジフルオ
 ロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェ
 ニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオ
 ロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェ
 ニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンス
 ルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨード

ニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0021】これらの酸発生剤(A)のうちでは、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*i*-プロピルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブトキシフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が好ましい。

【0022】より好ましい酸発生剤(A)としては、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートを挙げることができる。

【0023】また、特に好ましい酸発生剤(A)は、一般式(1)で表わされる化合物のうちの前記の2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート及び2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートのうちの少なくとも1種である。これらの酸発生剤(A)は1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が併含されていてもよ

い。また、一般式(1)の酸発生剤(A)と、一般式(2)の酸発生剤(A)とが併含されていてもよい。

【0024】酸発生剤(A)の含有量は、(B)成分であるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂100質量部に対して、通常、0.1~50質量部とすることができ、特に0.5~40質量部、さらに2.0~30質量部とすることが好ましい。酸発生剤(A)の含有量が0.1質量部未満であると、レジストとしての感度、解像度およびラフネスが低下し、一方、50質量部を超えると、レジストとしての塗布性あるいは耐熱性が低下する傾向にある。

【0025】[2]酸発生剤(A)以外の酸発生剤本発明においては、酸発生剤(A)と、この酸発生剤(A)以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)とを併用することができる。他の酸発生剤としては、例えば、酸発生剤(A)以外の①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物、⑥オキシムスルホネート化合物等が挙げられる。以下、これらの他の酸発生剤について説明する。

【0026】①酸発生剤(A)以外のオニウム塩化合物酸発生剤(A)以外のオニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。酸発生剤(A)以外のオニウム塩化合物の具体例としては、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム α -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム p -トルエンスルホネート、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム α -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n -オクタンスルホネート、 p -メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、 p -メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、 p -メチ

ルフェニルジフェニルスルホニウムオトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムオトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムオトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホ

ニウムオトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムスルホニウムオトリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムスルホニウムスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムスルホニウムスルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-オクタンスルホネート等が挙げられる。

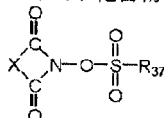
【0027】②酸発生剤(A)以外のスルホン化合物
酸発生剤(A)以外のスルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホン等が挙げられる。酸発生剤(A)以外のスルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、1, 1-ビス(フェニルスルホニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(フェニルスルホニル)シクロヘキサン、4-トリスフェナシルスルホン等が挙げられる。

【0028】③酸発生剤(A)以外のスルホン酸エステル化合物

酸発生剤(A)以外のスルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等が挙げられる。酸発生剤(A)以外のスルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリトリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

【0029】④酸発生剤(A)以外のスルホンイミド化合物

酸発生剤(A)以外のスルホンイミド化合物としては、*



〔一般式(4)において、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R37はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハ

ロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕
【0030】酸発生剤(A)以外のスルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ

[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-

(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等が挙げられる。

*例えば、下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【化7】

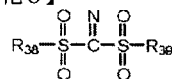
(4)

(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等が挙げられる。

【0031】⑤酸発生剤(A)以外のジアゾメタン化合物

酸発生剤(A)以外のジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(5)で表される化合物等が挙げられる。

【化8】



(5)

〔一般式(5)において、R38~R39は相互に独立に、置換されていてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基、置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基またはヘテロ原子を有する炭素数1~20の他の1価の有機基を示す。〕

【0032】酸発生剤(A)以外のジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス

(p-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(1, 4-ジオキサスピロ[4. 5]デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン、ビス(1, 5-ジオキサスピロ[5. 5]ウンデカン-8-スルホニル) ジアゾメタン、ビス(3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ[5. 5]ウンデカン-8-スルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル・シクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル・フェニルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル・p-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、t-ブチルスルホニル・シクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、t-ブチルスルホニル・フェニルスルホニルジアゾメタン、t-ブチルスルホニル・p-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・1, 4-ジオキサスピロ[4. 5]デカン-7-スルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・1, 5-ジオキサスピロ[5. 5]ウンデカン-8-スルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ[5. 5]ウンデカン-8-スルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

【0033】⑥酸発生剤(A)以外のオキシムスルホネート化合物

酸発生剤(A)以外のオキシムスルホネート化合物としては、例えば、(5-n-プロピルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-インデン)(2-メチルフェニノン)アセトニトリル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-(3-[4-{2, 2, 2-トリフルオロ-1-(1-n-プロパンスルホニルオキシイミノ)エチル}フェノキシ]n-プロポキシ)フェニル)エタンオキシム 1-n-プロパンスルホネート等が挙げられる。これらの酸発生剤(A)以外の酸発生剤は1種のみが含有されていてもよいし、2種以上が併含されていてもよい。また、①~⑥の異なる種類の酸発生剤が併含されていてもよい。

【0034】[3]アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(B)

本発明における(B)成分は、前記一般式(3)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(3)」という。)と、酸解離性基を含有する繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B)」という。)である。

【0035】樹脂(B)において、R36の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、およびメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等

が挙げられ、これらのうちでは、メチル基、エチル基、メトキシ基等が好ましい。また、樹脂(B)において、nは1または2であることが好ましく、mは0または1であることが好ましい。

【0036】樹脂(B)において、繰り返し単位(3)としては、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、2-メチル-3-ヒドロキシスチレン、4-メチル-3-ヒドロキシスチレン、5-メチル-3-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3, 4-ジヒドロキシスチレン、2, 4, 6-トリヒドロキシスチレン等が有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が挙げられる。

【0037】これらの繰り返し単位(3)のうちでは、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン等が有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が好ましい。樹脂(B)において、繰り返し単位(3)は、1種であってもよいし、2種以上が併存していてもよい。

【0038】また、酸解離性基を含有する繰り返し単位としては、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸等のフェノール性ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基中の水素原子を1価の酸解離性基で置換した化合物が有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が挙げられる。

【0039】この酸解離性基を含有する繰り返し単位における酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいは環式酸解離性基などが挙げられる。

【0040】置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0041】1-置換エチル基としては、例えば、1-

メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等が挙げられる。

【0042】1-置換プロピル基としては、例えば、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等が挙げられる。1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等が挙げられる。

【0043】シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

【0044】ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等が挙げられる。

【0045】アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0046】アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル

基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等が挙げられる。

【0047】環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、p-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等が挙げられる。

【0048】これらの酸解離性基のうちでは、t-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が好ましい。

【0049】酸解離性基を含有する繰返し単位としては、4-t-ブトキシスチレン、1-エトキシエトキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン、4-テトラヒドロフラニルオキシスチレン、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル等が有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が好ましい。また、4-t-ブトキシスチレン等のアルコキシキシレンおよびその誘導体等有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が特に好ましい。樹脂(B)において、酸解離性基を含有する繰返し単位は、1種であってもよいし、2種以上が併存していてもよい。

【0050】樹脂(B)は、繰返し単位(3)および酸解離性基を含有する繰返し単位以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)を有することができる。他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-(2-t-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン等のビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオヘンチル、(メタ)アクリ

ル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸フェネチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類、(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアリルエステル類、(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等のその他の含窒素ビニル化合物などが有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が挙げられる。これらの他の繰返し単位のうちでは、スチレン、 α -メチルスチレン、4-(2-*t*-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン等が有する重合性不飽和結合が開裂してなる単位が好ましい。これらの樹脂(B)は1種のみが含有されていてもよいし、2種以上が併含されていてもよい。

【0051】樹脂(B)としては、ヒドロキシスチレンと4-*t*-ブトキシスチレンとの共重合体またはヒドロキシスチレンとスチレンと4-*t*-ブトキシスチレンとの共重合体が特に好ましい。また、これらの樹脂(B)と、前記の特に好ましい酸発生剤(A)である2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等とを組み合わせ使用し、さらに後述する酸拡散抑制剤を含有させることにより、後記の実施例における測定法によるラフネスが3.5nm未満である感放射線性組成物とすることができる。

【0052】樹脂(B)は、例えば、(i)フェノール性不飽和化合物を単独で重合させ、または他のスチレン系化合物を付加重合させて予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法、(ii)フェノール性不飽和化合物のフェノール性ヒドロキシル基が保護された単量体、例えば、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシカルボニルスチレン、*p*-アセトキシスチレンを単独で重合させ、または他のスチレン系化合物を付加重合させた後、酸触媒または塩基性触媒の

存在下に、保護基を加水分解反応により脱離させる方法等が挙げられるが(ii)の方法が好ましい。また、酸解離性基を含有する1種以上の単量体の(共)重合、酸解離性基を含有する1種以上の重縮合成分の(共)重縮合等によって製造することもできる。

【0053】上記付加重合の方法としては、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の各種の方法が挙げられる。また、(i)の方法において使用される酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸が挙げられ、塩基性触媒としては、例えば、トリアルキルアミン等の有機塩基あるいは水酸化ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

【0054】樹脂(B)中の酸解離性基の導入率(酸解離性基を含有する単量体由来のモル比/酸解離性基を含む単量体由来のモル比と、酸解離性基で保護されていない単量体由来のモル比との合計により表わされる。)は、0.03~0.60とすることができ、特に0.05~0.50、さらに0.07~0.40とすることが好ましい。この酸解離性基の導入率が0.03未満であると、解像度が低下する場合があります、一方、0.60を超えると、基板との密着性不良、スカムの発生、感度低下、エッチング耐性の低下が起こる場合がある。

【0055】樹脂(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、3000を越え、100000以下、特に5000~50000であることが好ましい。Mwが3000以下では、エッチング耐性が低下する傾向があり、一方、100000を超えるとラフネスの悪化、感度の低下などが起こる傾向があるため好ましくない。また、樹脂(B)のMwとGPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1.0~4.0であり、1.0~2.0であることが好ましい。本発明において、樹脂(B)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0056】[4]溶解促進剤(C)

本発明における溶解促進剤(C)は、前記一般式(3)で表される繰返し単位と、場合によっては非置換または置換の他のスチレン系化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる繰返し単位を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が(B)成分より大きく、その分子量は1200~6000である。溶解促進剤(C)において、一般式(3)で表される繰返し単位としては、前記(B)成分における一般式(3)で表される繰返し単位として例示した繰返し単位が挙げられる。

【0057】また、他のスチレン系化合物における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブト

キシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；あるいはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

【0058】他のスチレン系化合物の具体例としては、スチレンの他、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン等のアルキル基で置換されたスチレン誘導體類、p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン等のアルコキシ基で置換されたスチレン誘導體類、p-フルオロスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン等のハロゲン原子で置換されたスチレン誘導體類などが挙げられる。これらの他のスチレン系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0059】溶解促進剤(C)は、さらに他の重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂してなる繰返し単位を有していてもよい。これらの他の不飽和化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。これらの他の不飽和化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0060】溶解促進剤(C)の具体例としては、例えば、p-ヒドロキシスチレン単独重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/p-エトキシスチレン共重合体、p-イソプロペニルフェノール単独重合体、p-イソプロペニルフェノール/スチレン共重合体、p-イソプロペニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、p-イソプロペニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。

【0061】これらの溶解促進剤(C)のうちでは、p-ヒドロキシスチレン単独重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/ α -メチルスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン共重合体等が好ましい。これらの溶解促進剤(C)は1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が併含されていてもよい。

【0062】溶解促進剤(C)において、前記一般(3)で表わされる繰返し単位の含有率は、通常、50~100モル%とすることができ、特に65~100

モル%、さらに75~90モル%とすることが好ましい。このフェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率が50モル%未満であると、溶解促進剤として十分に作用せず、ラフネスおよび解像度向上の効果がみられない。溶解促進剤(C)の製造法としては、例えば、前述した樹脂(B)の製造法が挙げられる。

【0063】溶解促進剤(C)は、GPCによるポリスチレン換算のMwが1200~6000であり、特に1500~6000、さらに2000~5000であることが好ましく、かつMwとGPCによるポリスチレン換算のMnとの比(Mw/Mn)で定義される分散度が1.0~3.0であり、特に1.0~2.0、さらに1.0~1.6であることが好ましい。溶解促進剤(C)のMwが1200未満であると、樹脂(B)との相溶性が低下し、このMwが6000を超えると、ラフネスおよび解像度が十分に改良されない。

【0064】さらに、溶解促進剤(C)の、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを2.38質量%含む水溶液に対する23℃における溶解速度(実施例における溶解速度の評価法を参照)が、樹脂(B)の溶解速度より大きくなければならない。溶解促進剤(C)の溶解速度は、樹脂(B)の種類によっても変化するが、20~1000nm/秒、好ましくは50~500nm/秒である。溶解速度が20nm/秒未満であると、溶解促進剤として作用せず、1000nm/秒を超えると、通常、樹脂(B)との溶解速度差が大きくなりすぎ、ラフネスおよび解像度が十分に改良されない。

【0065】溶解促進剤(C)の含有量は、樹脂(B)100質量部に対して、通常、1~30質量部とすることができ、特に1~20質量部、さらに2~10質量部とすることが好ましい。この含有量が1質量部未満、あるいは30質量部を超えると、ラフネスおよび解像度が十分に改良されない。

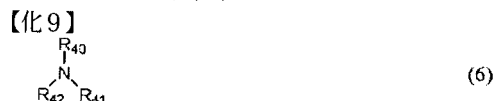
【0066】[5]必須成分以外の他の添加剤
本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤(A)、樹脂(B)および溶解促進剤(C)を必須成分として含有するものであるが、必要に応じて、酸拡散制御剤、増感剤、界面活性剤等の他の添加剤を含有していてもよい。

【0067】①酸拡散制御剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(A)から発生した酸がレジスト被膜中に拡散する現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用などを有する酸拡散制御剤を含有させることが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、レジストとしての解像度がさらに向上する。同時に、露光後の引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることもでき、極めて優れたプロセス安定性を有する組成物とすることができる。

【0068】酸拡散制御剤としては、例えば、含窒素化

合物または重合体、あるいは露光により分解する塩基性化合物等が挙げられる。含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(6)



〔一般式(6)において、R₄₀～R₄₂は相互に独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基等の官能基で置換されているもよい。〕で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、少なくとも1個の水素原子が窒素原子に結合したアミノ基を1つ以上有する化合物の上記水素原子の1個以上がt-ブトキシカルボニル基で置換された低分子化合物(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。また、重合体としては、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素重合体」という。)等が挙げられる。

【0069】含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリエタノールアミン、ジメチル-n-ドデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン等のトリアルキルアミン類、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類などが挙げられる。

【0070】また、含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミ

ノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン等が挙げられる。

【0071】更に、含窒素化合物(III)としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のジアルキルアミン誘導体類；N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン等のアダマンチルアミン誘導体類；N-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノ-n-ヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノ-n-オクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノ-n-デカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノ-n-ドデカン等の他のジアミン誘導体類；N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール誘導体類等が挙げられる。

【0072】アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0073】ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等が挙げられる。

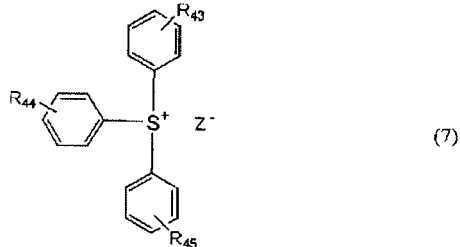
【0074】含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニ

ルピリジン、2, 2'-トリピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類の他、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

【0075】含窒素重合体としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられる。

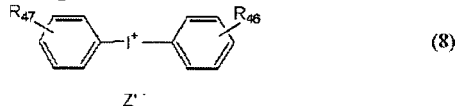
【0076】露光により分解する塩基性化合物としては、下記一般式(7)、(8)で表される化合物が挙げられる。

【化10】



【0077】

【化11】



【0078】一般式(7)において、R43~R45は同じであっても、異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を示す。また、一般式(8)において、R46~R47は同じであっても、異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を示す。Z⁻はヒドロキシ基、サリチレート、RCOO⁻(Rは炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基である。)を示す。

【0079】具体的には、トリフェニルスルホニウムハイドロオキシド、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート等が挙げられる。これらの酸拡散制御剤は、1種のみが含有されていてもよいし、2種以上が併含されていてもよい。

【0080】本発明における酸拡散制御剤の含有量は、感放射線性樹脂組成物100質量部に対して、通常、0.001~10質量部とすることができ、特に0.005~5質量部とすることが好ましい。また、この含有量を0.05~5質量部とすることによりラフネスを大

きく向上させることもでき、より好ましい。酸拡散制御剤の含有量が0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状、寸法忠実度等が低下する傾向がある。さらに、露光から露光後の焼成(以下、「露光後ベーク」という。)までの引き置き時間(Post Exposure Time Delay)が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向にある。一方、酸拡散制御剤の含有量が10質量部を超えると、レジストとしての感度および未露光部の現像性等が低下する傾向にある。

【0081】②増感剤

増感剤は、露光された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる作用を有する成分である。

【0082】このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ビアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類の他、エオシン、ローズベンガラ等が挙げられる。これらの増感剤は、1種のみが含有されていてもよい

し、2種以上が併含されていてもよい。増感剤の含有量は、樹脂(B)100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは30質量部以下である。

【0083】③界面活性剤

界面活性剤は、本発明の感放射線性樹脂組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられる。

【0084】また、商品名として、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業社製)、フロラード(住友スリーエム社製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子社製)、ペポール(東邦化学工業社製)、KP(信越化学工業社製)、ポリフロ(共栄社油脂化学工業社製)等の各シリーズが挙げられる。これらの界面活性剤は、1種のみが含有されていてもよいし、2種以上が併含されていてもよい。界面活性剤の含有量は、樹脂(B)100質量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2質量部以下である。

【0085】また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和することができ、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0086】[6] 溶剤

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に

際して、固形分濃度が、通常、3～30質量%となるように溶剤に溶解した後、例えば、孔径0.2 μ m程度のフィルタでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。この溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類が挙げられる。

【0087】また、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル等の乳酸エステル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のエステル類などが挙げられる。

【0088】この他、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 γ -ラクトン等のラクトン類等を使用することもできる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、異なる種類の溶剤を併用することもできる。

【0089】[7] レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、上記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布し、レジスト被膜を形成した後、放射線、好ましくは電子線を照射することにより描画する。この描画条件は感放射線性樹脂組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。

【0090】本発明においては、放射線描画における高精度の微細パターンを安定して形成するために、描画後ベークを行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射

線樹脂組成物の配合組成等により変わるが、通常、40～200℃、好ましくは50～150℃である。このベークの後、描画されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンが形成される。

【0091】アルカリ現像液としては、例えば、モノ-、ジ、あるいはトリ-アルキルアミン類、モノ-、ジ、あるいはトリ-アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、通常、1～10質量%、好ましくは1～5質量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、このアルカリ現像液には、メタノール、エタノール等のアルコール類あるいは界面活性剤を適量配合することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0092】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例中の各測定および評価は、下記の方法により実施した。

(1) MwおよびMn

東ソー（株）製、高速GPC装置（型式「HLC-8120」）に、東ソー（株）製のGPCカラム（商品名「G2000HXL」；2本、「G3000HXL」；1本、「G4000HXL」；1本）を取り付け、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを用い、溶媒の流量1.0ml/分、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミネーションクロマトグラフ法により測定した。

【0093】(2) 感度

設計寸法150nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

(3) 解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（nm）を解像度とした。

【0094】(4) パターン断面形状

シリコンウェハ上に形成した線幅150nmの1L1Sの方形断面の下辺寸法Laと上辺寸法Lbとを走査型電子顕微鏡を用いて測定し、 $90 \leq La/Lb \leq 1$ 、1を満足し、かつパターン断面形状を矩形であるとして下記の基準で評価した。

○：パターン断面形状が矩形、×：パターンの頭部が丸い、またはT-O-P形状、あるいはボトムの裾引き、エグレ等が発生。

【0095】(5) ラフネス

設計線幅100nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）について、走査型電子顕微鏡によりライ

10

20

30

40

50

ンパターンの断面寸法を測定し、最小寸法を L_{in} 、最大寸法を L_{out} とし($L_{out}-L_{in}$)を L_d として、 L_d の値により、下記基準で評価した。

××; L_d が6.5nmを超える、×; L_d が5.0nmを超え、6.5nm未満、△; L_d が3.5nmを超え、5.0nm未満、○; L_d が3.5nm未満。

【0096】(6) 溶解速度

樹脂(B)および溶解促進剤(C)を乳酸エチルに溶解した後、シリコンウェハ上に膜厚約400nmで塗布し、90℃で90秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを2.38質量%含む23℃の水溶液に浸漬した際の1秒当たり膜厚の減少で評価した。VPS3015; 200nm/秒、HS/ST=85/15; 100nm/秒、その他樹脂; 90nm以下。

【0097】合成例1

p-アセトキシスチレン100g、スチレン4.6g、p-t-ブトキシスチレン38.8g、アゾビスイソブチロニトリル8.7g、t-ドデシルメルカプタン1.9g、プロピレングリコールモノメチルエーテル145gをセパラブルフラスコに投入し、室温で攪拌して均一溶液とした。その後、系内に窒素ガスを5分間吹き込み脱酸素を行った。次いで、窒素パージ下、系内を80℃まで昇温させ、攪拌下10時間重合反応を行った。重合終了後、重合溶液を多量のメタノールで再沈させて精製し、得られた重合体130gをプロピレングリコールモノメチルエーテル800gに溶解させ、これを減圧濃縮した。

【0098】次いで、重合体溶液約300g、トリエチルアミン60g、イオン交換水10g、メタノール300gをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌、還流下、8時間加水分解反応を行った。その後、加水分解溶液を減圧濃縮し、多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃にて真空乾燥することによりp-ヒドロキシスチレン/スチレン/p-t-ブトキシスチレン(モル比で70/5/25)共重合体(Mw; 10000、Mw/Mn; 1.55)100gを得た。

【0099】合成例2

p-アセトキシスチレン100g、p-t-ブトキシスチレン36g、アゾビスイソブチロニトリル8.0g、t-ドデシルメルカプタン1.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル140gを使用した他は、合成例1と同様にして重合し、加水分解反応を行って、p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン(モル比で75/25)共重合体(Mw; 15000、Mw/Mn; 1.58)95gを得た。

【0100】合成例3

p-アセトキシスチレン100g、スチレン22g、t-ブチルアクリレート27g、アゾビスイソブチロニトリル10g、t-ドデシルメルカプタン2.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル120gを使用し

た他は、合成例1と同様にして重合し、加水分解反応を行って、p-ヒドロキシスチレン/スチレン/t-ブチルアクリレート(モル比で60/20/20)共重合体(Mw; 10000、Mw/Mn; 1.53)105gを得た。

【0101】合成例4

p-アセトキシスチレン100g、2-メチルアダマンチルアクリレート24g、アゾビスイソブチロニトリル7.5g、t-ドデシルメルカプタン1.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル120gを使用した他は、合成例1と同様にして重合し、加水分解反応を行って、p-ヒドロキシスチレン/メチルアダマンチルアクリレート(モル比で85/15)共重合体(Mw; 15000、Mw/Mn; 1.63)90gを得た。

【0102】合成例5

p-t-ブトキシスチレン100g、スチレン10.5g、アゾビスイソブチロニトリル9.5g、t-ドデシルメルカプタン2.9g、プロピレングリコールモノメチルエーテル170gをセパラブルフラスコに投入し、室温で攪拌して均一溶液とした。その後、系内に窒素ガスを5分間吹き込み脱酸素を行った。次いで、窒素パージ下、系内を80℃まで昇温させ、攪拌下10時間重合反応を行った。重合終了後、重合溶液を多量のメタノールで再沈させて精製し、得られた重合体110gをプロピレングリコールモノメチルエーテル500gに溶解させ、これを減圧濃縮した。

【0103】次いで、重合体溶液約250g、10質量%硫酸55gをセパラブルフラスコに仕込み、90℃で6時間攪拌し、加水分解反応を行った。その後、加水分解溶液を多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃で真空乾燥することによりp-ヒドロキシスチレン/スチレン(モル比で85/15)共重合体(Mw; 4800、Mw/Mn; 1.48)60gを得た。

【0104】①酸発生剤(A)

A-1; 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート
A-2; 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート

A-3; 2, 4, 6-トリメチルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート

A-4; ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート

A-5; ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート

A-6; ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート

A-7; トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン

スルホネート

A-8; N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)
ピシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジ
カルボキシイミド

【0105】②樹脂(B)

B-1; 合成例1のp-ヒドロキシスチレン/スチレン
/p-t-ブトキシスチレン共重合体

B-2; 合成例2のp-ヒドロキシスチレン/p-t-
ブトキシスチレン共重合体

B-3; 合成例3のp-ヒドロキシスチレン/スチレン 10
/t-ブチルアクリレート共重合体

B-4; 合成例4のp-ヒドロキシスチレン/2-メチ
ルアダマンチルアクリレート共重合体

【0106】③溶解促進剤(C)

C-1; p-ヒドロキシスチレン/スチレン(モル比で
83/17)共重合体、Mw; 3200、Mw/Mn;
1.15

C-2; 合成例5のp-ヒドロキシスチレン/スチレン
共重合体

C-3; ジフェノール酸

C-4; 2-ヒドロキシベンゾフェノン

【0107】④酸拡散制御剤

D-1; トリ-n-オクチルアミン

D-2; 4-フェニルピリジン

*

* D-3; 2, 2, 2-トリピリジン

⑤溶剤

E-1; 乳酸エチル

E-2; 3-エトキシプロピオン酸エチル

【0108】実施例1~12および比較例1~5

表1(但し、部は質量に基づく。)に示す各成分を混合し
て均一溶液とした後、孔径0.2μmのポリテトラフル
オロエチレン製メンブランフィルターによりろ過し、異
物を除去して、レジスト溶液を調製した。その後、これ
らのレジスト溶液を、直径6インチのシリコンウェハ上
に回転塗布し、130℃で焼成し、膜厚250nmのレ
ジスト被膜を形成した。次いで、簡易型の電子線描画装
置(日立社製、型式「HL700D-M」、出力; 50
Kev、電流密度; 4.5アンペア)を用いてレジスト
被膜に電子線を照射し、露光させた。露光後、130℃
で90秒間ベーク(PEB)し、次いで、テトラメチルア
ンモニウムヒドロキシドを2.38質量%含む水溶液を
用い、パドル法により、23℃で60秒間現像を行っ
た。その後、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型の
レジストパターンを形成した。得られたそれぞれのレジ
ストパターンの評価結果を表2に示す。

【0109】

【表1】

[表1]	(A)酸発生剤 (部)		(B)樹脂 (部)		(C)溶解促進剤 (部)		酸拡散制御剤 (部)		溶剤 (部)		描画前ベーク(PB) 温度(℃) 時間(sec)		描画後ベーク(PEB) 温度(℃) 時間(sec)	
実施例 1	A-1(10)	B-1(100)	C-1(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
2	A-2(10)	B-1(100)	C-1(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
3	A-3(10)	B-1(100)	C-1(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
4	A-4(10)	B-2(100)	C-1(5)	D-1/D-2=(0.4/0.2)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
5	A-5(10)	B-2(100)	C-1(5)	D-1/D-2=(0.4/0.2)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
6	A-6(10)	B-2(100)	C-1(5)	D-1/D-2=(0.4/0.2)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
7	A-1(10)	B-3(100)	C-1(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
8	A-2(10)	B-4(100)	C-1(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
9	A-1(10)	B-1(100)	C-2(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
10	A-2(10)	B-1(100)	C-2(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
11	A-1(10)	B-1(100)	C-1(5)	D-1(0.25)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
12	A-2(10)	B-1(100)	C-1(5)	D-1(0.25)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
比較例 1	A-7(8)	B-1(100)	C-1(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
2	A-8(15)	B-1(100)	C-1(5)	D-3(0.3)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
3	A-1(10)	B-1(100)	なし	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
4	A-2(10)	B-1(100)	C-3(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					
5	A-2(10)	B-1(100)	C-4(5)	D-1(0.5)	E-1/E-2=700/300	130	90	130	90					

【0110】

※ ※ 【表2】

実施例	【表2】		ラフネス (nm)	パターン断面形状
	感度 (μC/cm ²)	解像度 (μm)		
1	8.0	80	○	○
2	7.5	70	○	○
3	9.5	80	△	○
4	9.0	80	△	○
5	8.5	80	△	○
6	9.5	90	△	○
7	9.5	80	△	○
8	9.0	70	x	○
9	9.0	90	○	○
10	8.0	80	○	○
11	5.0	80	△	○
12	4.5	70	△	○
比較例1	8.0	100	x x	x
2	13	100	x	x
3	9.0	100	x	○
4	9.5	100	x x	x
5	9.0	100	x	x

【0111】表2の結果によれば、実施例1~12の感 50 放射線性樹脂組成物を使用した場合は、感度は9.5μ

c/cm^2 以下、解像度は $90\mu m$ 以下、パターン断面形状はいずれも矩形であり、優れていることが分かる。また、ラフネスは、樹脂(B)の種類および酸拡散抑制剤の含有量によりばらついているが、 Ld が $6.5nm$ を超えて劣るものはない。また、実施例1、2、9および10のように特定の酸発生剤(A)、樹脂(B)を組み合わせ、さらに所定量の酸拡散抑制剤を含有させることにより、ラフネスが $3.5nm$ 未満と非常に優れた感放射線性樹脂組成物が得られることが分かる。一方、比較例1～5の感放射線性樹脂組成物を用いた場合は、い

* 剤(C)、さらには酸拡散抑制剤の種類等により、感度、ラフネス、あるいはパターン断面形状が大きく低下することが分かる。

【0112】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、感度、ラフネス、解像度、特にナノエッジラフネスを小さく抑えることができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、これからさらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC06
AD03 BE00 BE10 BG00 CB17
CB41 CC20

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-043679

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-232347

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.07.2001

(72)Inventor : KAI TOSHIYUKI
SAITO AKIO

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition excellent in roughness, etching resistance, sensitivity and resolution and capable of stably forming a fine pattern with a high degree of accuracy.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains a radiation sensitive acid generator such as 2,4,6-trimethylphenyldiphenylsulfonium 2,4- difluorobenzenesulfonate or bis(4-t-butylphenyl)iodonium 2,4- difluorobenzenesulfonate, an alkali-insoluble or slightly alkali-soluble resin having units obtained by cleaving the polymerizable unsaturated bonds of o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene or the like and a compound prepared by substituting a monovalent acid dissociable group for the hydrogen atom of the hydroxy group of the above compound and a dissolution accelerator having a unit obtained by cleaving the polymerizable unsaturated bond of o- hydroxystyrene, m-hydroxystyrene or the like.